

EXHIBIT 1

Electronic filing receipt dated February 17, 2009, confirming filing of the
certified English-language translation in U.S. Provisional Application
No. 60/507,119.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	4803998
Application Number:	60507119
International Application Number:	
Confirmation Number:	3999
Title of Invention:	Agent de coloration des matieres keratiniques humaines a au moins deux composants et procedes de coloration
First Named Inventor/Applicant Name:	Francis Pruche
Customer Number:	22852
Filer:	Jennifer Renee Leach/Pat Welch
Filer Authorized By:	Jennifer Renee Leach
Attorney Docket Number:	05725.6318-00000
Receipt Date:	17-FEB-2009
Filing Date:	01-OCT-2003
Time Stamp:	15:08:25
Application Type:	Provisional

Payment information:

Submitted with Payment	no
------------------------	----

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Miscellaneous Incoming Letter	SubmCertEngLangTransProvAppl.pdf	1035043 528039359a8db6714fee8dec210121ebf2fa2886	no	46

Warnings:

Information:

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

EXHIBIT 2

Certified English-language translation of foreign priority
document, FR 02 15051.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I, Charles Edward SITCH BA,

Managing Director of RWS Group Ltd UK Translation Division, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England declare;

1. That I am a citizen of the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland.
2. That the translator responsible for the attached translation is well acquainted with the French and English languages.
3. That the attached is, to the best of RWS Group Ltd knowledge and belief, a true translation into the English language of the accompanying copy of the specification filed with the application for a patent in France on 29 November 2002 under the number 02/15,051 and the official certificate attached thereto.
4. That I believe that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the patent application in the United States of America or any patent issuing thereon.



For and on behalf of RWS Group Ltd

The 27th day of January 2009

Agent for colouring keratin materials, containing at least two components, and colouring processes

The present invention relates generally to an agent for colouring keratin materials, containing at least two components, in particular for colouring human skin and/or keratin fibres, and to various colouring processes using it.

In the field of colouring human keratin materials such as the skin, the hair, the eyelashes, the eyebrows and body hair, enzymatic catalysts are used at the present time to activate the coloration of dye precursors. Thus, the coloration of polyphenols is activated by oxidation in the presence of natural polyphenol oxidase. By way of example, catechin, in the presence of natural polyphenol oxidase, gives an orange-yellow coloration and dihydroxyphenylalanines (L-DOPA) give melanin. The main advantage of these enzymatic catalysts consists in producing pigments with novel colours and shades, without using oxidizing compounds. However, the major drawback of this colouring process is the use of enzymes, for which the toxicological risks, the stability in compositions, the reproducibility, the price and the immobilization often required are factors that greatly limit their uses.

Moreover, these catalysts are of protein nature and the use of proteins is not without risk for

cosmetological or dermatological use, especially on account of sensitization reactions.

The use of enzymatic catalysts in cosmetic preparations such as self-tanning products does not
5 always allow a uniform coloration of the skin. Applying compositions containing dihydroxyacetone (or DHA), which is typically used in this type of application, to the whole body is long and tedious, and it is difficult to obtain a uniform coloration.

10 In the field of tanning and self-tanning creams, an improvement has been obtained by using chemical catalysts instead of enzymatic catalysts. Thus, patent application WO 92/20321 A describes a cream that promotes the tanning of fair skin when
15 exposed to sunlight or to UVB rays, the composition of which comprises a physiologically acceptable medium and a pseudocatalase. The pseudocatalase is a coordination complex of a transition metal, the metal of which is Cu(I), Fe(II) or Mn(II) and the ligand of which is
20 bicarbonate. The term "pseudocatalase" means a physiologically acceptable compound that catalyses the dismutation of H_2O_2 in vivo in a manner analogous to a catalase.

To treat skin depigmentation associated with
25 blockages of the conversion of tyrosine to melanin, for instance vitiligo, patent application WO 92/20354

describes a composition containing a pseudocatalase in a physiologically acceptable medium.

This pseudocatalase is a coordination complex of Fe(II), Cu(I) or Mn(II), the ligand being
5 bicarbonate.

The article by K. Schallreuter ("Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HCO₃)₂ complex activated by UVB or natural sun; J Investing Dermator Symp Proc 1999 Sep; 451; 91-6) mentions the
10 use of a mixture of sodium hydrogen carbonate and manganese that has pseudocatalase activity, for the treatment of vitiligo. However, there is no indication concerning the coloration in any of these documents. Moreover, this composition contains a chelating agent
15 that is EDTA.

In the field of colouring the hair, European patent EP 621 029 describes a composition comprising sodium chlorite, a water-soluble Fe, Mn or Cu salt, or a chelate of this salt, and an oxidation dye precursor.
20 Colouring the hair requires the use of H₂O₂-ammonium or amine combinations.

A process for intensifying the natural tanning of the skin is also known in patent US 6 399 046, this process consisting in stimulating
25 melanogenesis in situ with polyphenols of the type such as catechin, catechin gallic ester or plant extracts

containing catechin or a catechin gallic ester, in particular extracts of green tea leaf. This process does not afford direct and fast coloration on the skin and the presence melanocytes is necessary.

5 There is thus a need to find novel compositions for colouring keratin materials, in particular for colouring the skin and/or keratin fibres, which does not require the use of enzymatic systems.

10 It was discovered in patent application FR 2 814943 that it is possible to achieve this aim by using a colouring agent (A) comprising at least one dye precursor chosen from compounds comprising at least one aromatic ring containing at least two hydroxyl groups
15 (OH) borne by two consecutive carbon atoms of the aromatic ring, capable of becoming coloured, in the presence of oxygen, via oxidation by means of a purely chemical catalytic system comprising a first constituent chosen from Mn(II) and/or Zn(II) salts and
20 oxides, and mixtures thereof, and a second constituent chosen from alkali metal hydrogen carbonates and alkaline-earth metal hydrogen carbonates, and mixtures thereof. The said chemical catalytic system behaves like a pseudo-oxidase capable of imitating the oxidase
25 activity without the drawbacks associated with the use of an enzymatic system.

However, the Applicant has found, firstly, that the persistence over time, the intensity and the uniformity of the colours obtained with this type of colouring agent (A) could be further improved.

5 Secondly, this type of process does not allow sufficient control of the coloration reaction on the hair or the skin and cannot produce a wide range of shades that are more or less intense depending on the needs of the user and especially at different times of
10 the day or over a period of several days.

The Applicant has discovered, surprisingly, that by applying to the keratin support to be coloured a second acidic composition (B) after the application of the colouring agent (A) as defined above, the
15 colouring reaction revealed by the said agent (A) is stopped. Via a mordanting phenomenon, the acidic composition (B) allows the tannins thus formed to be fixed onto the proteins of the keratin materials. The application of the acidic composition (B) makes it
20 possible, unexpectedly, firstly to reinforce the fastness of the colour over time and secondly to control the coloration reaction on the keratin support by stopping it until the shade desired by the user is obtained.

25 The Applicant has also discovered, surprisingly, that by applying an alkaline composition

(C) after the application of the colouring agent (A) as defined above and optionally after applying the acidic composition (B) defined above, the colour obtained in the preceding step can be revived by increasing its
5 intensity; the new shade obtained can again be controlled by stopping the reaction at the chosen moment by applying the said second composition (B).

This process of colouring, fixing and/or reviving the colour may be repeated as many times as
10 necessary, over a period of several days.

One subject of the present invention is thus an agent for colouring keratin materials, containing at least two components, characterized in that it comprises:

- 15 (i) a first component (A) by itself or including two components (A_1) and (A_2) comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one dye precursor chosen from compounds comprising at least one aromatic ring containing at least two hydroxyl groups
20 borne by two successive carbon atoms of the aromatic ring, and at least one catalytic system comprising a first catalyst (1) chosen from Mn(II) and/or Zn(II) salts and oxides, and mixtures thereof, and a second catalyst (2) chosen from alkali metal hydrogen
25 carbonates and alkaline-earth metal hydrogen carbonates, and mixtures thereof; the catalysts (1) and

(2) possibly being present in a single constituent or separated into two components (A_1) and (A_2);

(ii) a component (B) comprising an acidic composition, and/or

5 (iii) a component (C) comprising an alkaline composition.

The invention also relates to various processes for colouring keratin materials using the said colouring agent.

10 Finally, the present invention relates to packaging and presentation forms for the various components of the colouring agent according to the invention.

The term "keratin materials" means natural
15 textile fibres consisting of keratin, for instance cotton, silk, wool, and materials such as the skin, the scalp, the nails, the hair, body hair, the eyelashes and the eyebrows, and also mucous membranes.

In the colouring agent in accordance with the
20 invention, the component (A) may be a single component or may include two components (A_1) and (A_2). It comprises at least one dye precursor chosen from compounds comprising at least one aromatic ring containing at least two hydroxyl groups borne by two
25 consecutive carbon atoms of the aromatic ring and at least one catalytic system comprising a first catalyst

(1) chosen from Mn(II) and/or Zn(II) salts and oxides, and mixtures thereof, and a second catalyst (2) chosen from alkali metal hydrogen carbonates and alkaline-earth metal hydrogen carbonates, and mixtures thereof; 5 the catalysts (1) and (2) possibly being present in a single component or separated into two components (A₁) and (A₂).

According to one particular embodiment of the invention, the dye component (A) comprises two 10 components (A₁) and (A₂) packaged separately, with: (A₁) comprising, in a physiologically acceptable medium, the said dye precursor and one of the catalysts (1) or (2) and (A₂) comprising, in a physiologically acceptable medium, the other catalyst (1) or (2).

15 The proportions of the first catalyst (1) and of the second catalyst (2) are preferably chosen such that:

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Mn(II)] \neq 0$$

20
$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Mn(II)] \text{ and } [Zn(II)] \neq 0$$

in which [Mn(II)], [Zn(II)] and [HCO₃] represent, 25 respectively, the molar concentrations of Mn(II),

Zn(II) and HCO_3 in the composition.

Generally, the ratio $\frac{[\text{Mn(II)}]}{[\text{HCO}_3]}$ ranges from 10^{-5} to 10^{-1} , preferably from 10^{-3} to 10^{-2} and is typically about 5×10^{-3} .

5 In the case of Zn(II), the ratio $\frac{[\text{Zn(II)}]}{[\text{HCO}_3]}$ is generally from about 10 to 100 times greater than the ratio in the case of Mn(II).

Typically, this ratio is 10^{-4} or more, preferably 10^{-3} or more and preferentially about 5×10^{-1} .

In the case of a mixture of Mn(II) and Zn(II), the ratio generally ranges from 10^{-5} to 10^{-1} and preferably from 10^{-3} to 10^{-2} , this ratio being chosen higher when the proportion of Zn(II) in the mixture increases.

15 Generally, the molar concentration of Mn(II), Zn(II) or Mn(II) + Zn(II) in the final composition ranges from 10^{-3} to 10 mM/l and preferably from 10^{-2} to 1 mM/l.

When only one or more Mn(II) salts or oxides are used, the molar concentration of Mn(II) in the final composition is typically from 10^{-3} to 10^{-1} mM/l and preferably 10^{-2} to 10^{-1} mM/l.

Preferably, when only one or more Zn(II) salts or oxides are used, the concentration of Zn(II) in the final composition is from 5×10^{-2} to 10 mM/l and better still from 5×10^{-1} to 1 mM/l.

Among the Mn(II) and Zn(II) salts that are suitable for the present invention, mention may be made of the chloride, fluoride, iodide, sulfate, phosphate, 5 nitrate and perchlorate, carboxylic acid salts, and mixtures thereof. They may be derived from a natural mineral water.

Examples that may be mentioned include manganese chloride, manganese carbonate (for example 10 rhodochrosite), Mn(II) difluoride, Mn(II) acetate tetrahydrate, Mn(II) lactate trihydrate, Mn(II) phosphate, Mn(II) iodide, Mn(II) nitrate trihydrate, Mn(II) bromide, Mn(II) perchlorate tetrahydrate and Mn(II) sulfate monohydrate.

15 The salts that are particularly preferred are MnCl₂ and ZnCl₂.

The carboxylic acid salts also include hydroxylated carboxylic acid salts such as gluconate.

Among the alkali metal and alkaline-earth 20 metal hydrogen carbonates that may be mentioned are Na, K, Mg, Ca hydrogen carbonate and mixtures thereof, preferably Na hydrogen carbonate. They may be derived from a natural mineral water.

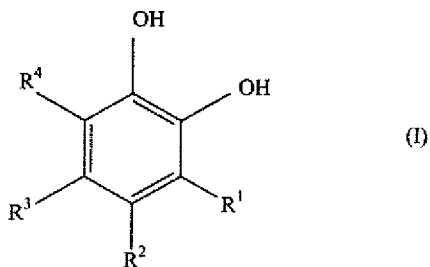
As mentioned previously, the chemical 25 catalytic system according to the invention constitutes a pseudo-oxidase in that it oxidizes polyphenols, in

the presence of oxygen, as would a natural enzymatic catalyst having polyphenol oxidase activity.

The dye precursors of the compositions of the invention are compounds or mixtures of compounds comprising at least one aromatic ring, preferably a benzene ring, comprising at least two hydroxyl groups (OH) borne by two consecutive carbon atoms of the aromatic ring.

The aromatic ring may be a fused aromatic ring optionally containing one or more hetero atoms, such as naphthalene, tetrahydronaphthalene, indane, indene, anthracene, phenanthrene, indole, isoindole, indoline, isoindoline, benzofuran, dihydrobenzofuran, chroman, isochroman, chromene, isochromene, quinoline, tetrahydroquinoline and isoquinoline.

The dye precursors according to the invention may be represented by the formula:



in which the substituents R^1 to R^4 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a halogen, hydroxyl, carboxyl, alkylcarboxylate, optionally substituted amino, optionally substituted linear or branched alkyl, optionally substituted linear

or branched alkenyl, optionally substituted cycloalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or alkoxyaryl radical, the aryl group possibly being optionally substituted, an aryl or substituted aryl radical, an optionally substituted
5 heterocyclic radical, or a radical containing one or more silicon atoms, in which two of the substituents R^1 to R^4 together form a saturated or unsaturated ring optionally containing one or more hetero atoms and optionally fused with one or more saturated or
10 unsaturated rings optionally containing one or more hetero atoms.

The saturated or unsaturated, optionally fused rings may also be optionally substituted.

The alkyl radicals are generally C_1 - C_{10} alkyl
15 radicals and preferably C_1 - C_6 alkyl radicals, such as methyl, ethyl, propyl, butyl, pentyl and hexyl.

The alkoxy radicals are generally C_1 - C_{10} alkoxy radicals, such as methoxy, ethoxy, propoxy and butoxy.

20 The alkoxyalkyl radicals are preferably (C_1-C_{20}) alkoxy (C_1-C_{20}) alkyl radicals, such as methoxymethyl, ethoxymethyl, methoxyethyl, ethoxyethyl, etc.

The cycloalkyl radicals are generally
25 C_4 - C_8 cycloalkyl radicals, preferably cyclopentyl and cyclohexyl radicals. The cycloalkyl radicals may be

substituted cycloalkyl radicals, in particular substituted with alkyl, alkoxy, carboxylic acid, hydroxyl, amine and ketone groups.

The alkenyl radicals are preferably
5 C₁-C₂₀ radicals, such as ethylene, propylene, butylene, pentylene, methyl-2-propylene and decylene.

The radicals containing one or more silicon atoms are preferably polydimethylsiloxane, polydiphenylsiloxane, polydimethylphenylsiloxane and
10 stearoxydimethicone radicals.

The heterocyclic radicals are generally radicals comprising one or more hetero atoms chosen from O, N and S, preferably O or N, optionally substituted with one or more alkyl, alkoxy, carboxylic
15 acid, hydroxyl, amine or ketone groups.

Among the preferred heterocyclic radicals that may be mentioned are furyl, pyranyl, pyrrolyl, imidazolyl, pyrazolyl, pyridyl and thienyl groups.

More preferably, the heterocyclic groups are
20 fused groups such as benzofuryl, chromenyl, xanthenyl, indolyl, isoindolyl, quinolyl, isoquinolyl, chromanyl, isochromanyl indolinyl, isoindolinyl, coumarinyl and isocoumarinyl groups, these groups possibly being substituted, in particular with one or more OH groups.

25 The preferred dye precursors are:

- flavanols such as catechin and epicatechin

gallate,

- flavonols such as quercetin,
- anthocyanidins such as peonidin,
- anthocyanins, for example oenin,
- 5 - hydroxybenzoates, for example gallic acid,
- flavones such as luteolin,
- iridoids such as oleuropein,

these products possibly being osylated (for example glucosylated) and/or in the form of oligomers

10 (procyanidins);

- hydroxystilbenes, for example 3,3',4,5'-tetrahydroxystilbene, which are optionally osylated (for example glycosylated);
- 3,4-dihydroxyphenylalanine and its derivatives;
- 15 - 2,3-dihydroxyphenylalanine and its derivatives;
- 4,5-dihydroxyphenylalanine and its derivatives;
- 4,5-dihydroxyindole and its derivatives;
- 5,6-dihydroxyindole and its derivatives;
- 6,7-dihydroxyindole and its derivatives;
- 20 - 2,3-dihydroxyindole and its derivatives;
- dihydroxycinnamates such as caffeic acid and chlorogenic acid;
- hydroxycoumarins;
- hydroxyisocoumarins;
- 25 - hydroxycoumarones;
- hydroxyisocoumarones;

- hydroxychalcones;
- hydroxychromones;
- anthocyanins;
- quinones;
- 5 - hydroxyxanthenes; and
- mixtures thereof.

When the dye precursors have D and L forms, the two forms may be used in the compositions according to the invention.

10 By varying the nature of the various dye precursors and their proportions in the composition, the colour of the final dye composition may be varied. A range of colours is thus obtained.

 The polymers formed in particular with
15 catechin, gallic acid and derivatives thereof (tannins) have antimicrobial properties by trapping microorganisms during polymerization. These tannins also have astringent properties that are advantageous for the skin.

20 The dye precursors may be extracts of plants, of fruits, of citrus plants and of vegetables, and mixtures of these extracts, which contain many polyphenols as defined above.

 Among the plant extracts that may be
25 mentioned are extracts of rose, of sorghum and of tea.

 Among the fruit extracts that may be

mentioned are extracts of apple, of grape (in particular of grapeseed), of cocoa (beans and/or pods) and of banana.

Among the vegetable extracts that may be
5 mentioned is extract of potato.

It is also possible to use mixtures of plant and/or fruit extracts such as mixtures of extracts of apple and of tea and mixtures of extracts of grape and of apple.

10 Depending on the parts of the fruits used, for example grape pulp or seed, the coloration obtained is different.

The amount of dye precursor in the final composition should be sufficient to obtain a visible
15 coloration. This amount may vary within a wide range depending on the nature of the precursor and the desired intensity for the coloration.

In general, a suitable coloration will be obtained when the amount of dye precursor is such that
20 the content of dye precursor in the final component (A) is at least 10 micromol per millilitre of component (A).

The physiologically acceptable medium for the dye component (A) or of the components (A₁) and (A₂) is
25 solid or liquid medium that does not harm the colouring property of the precursors or the catalytic effect of

the catalytic system. It is preferably a solubilizing medium for the dye precursor and has bacteriostatic properties.

Among the solvents for the precursors that
5 are suitable for formulating the compositions according to the invention, mention may be made of water, alcohols and polar solvents, and mixtures thereof.

The alcohols are preferably lower (C_1 - C_6) alkanols such as ethanol and isopropanol, and
10 alkanediols such as ethylene glycol, propylene glycol and pentanediol.

Among the polar solvents that may be mentioned are ethers, esters (in particular acetates), dimethyl sulfoxide (DMSO), N-methylpyrrolidone (NMP)
15 and ketones (in particular acetone), and mixtures thereof.

The physiologically acceptable medium preferably comprises water (in particular distilled or deionized water) or a water/alcohol mixture, in
20 particular water/ethanol.

The amount of alcohol in the water/alcohol mixture may represent up to 80% by weight of the water/alcohol mixture, preferably 1% to 50% by weight and better still 5% to 20% by weight.

25 Preferably, the component (A) according to the invention is free of agent for chelating the Mn(II)

and/or Zn(II) salts used, since these agents tend to inhibit the oxidation of the dye precursors.

The solvents are preferably present in proportions preferably of between 1% and 40% by weight approximately relative to the total weight of the dye composition (A), and even preferably between 5% and 30% by weight approximately.

When it is intended for colouring the hair, the dye component (A) in the form of a single component or the two components (A₁) and (A₂) packaged separately may be in various forms, such as in the form of a lotion, a cream or a gel, or in any other form that is suitable for colouring keratin fibres, and especially human hair. It may also contain various adjuvants conventionally used in hair colouring compositions, such as anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic surfactants or mixtures thereof, anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers or mixtures thereof, mineral or organic thickeners, and in particular anionic, cationic, nonionic and amphoteric polymeric associative thickeners, antioxidants, penetrating agents, fragrances, buffers, dispersants, conditioners, for instance volatile or non-volatile, modified or unmodified silicones, film-forming agents, ceramides, opacifiers and propellants.

When it is intended for colouring the skin,

the dye component (A) in the form of a single component or the two components (A₁) and (A₂) packaged separately may be in the form of a cream or a milk, or in the form of a gel or a cream-gel, a lotion, a powder or a solid, 5 or in any other form that is suitable for colouring the skin. It may also contain various adjuvants conventionally used in skin colouring compositions, such as fatty substances, organic solvents, anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic 10 surfactants or mixtures thereof, anionic, cationic, nonionic, amphoteric or zwitterionic polymers or mixtures thereof, mineral or organic thickeners, and in particular anionic, cationic, nonionic and amphoteric polymeric associative thickeners, softeners, 15 antioxidants, free-radical scavengers, opacifiers, emollients, silicones, antifoams, moisturizers, vitamins, insect repellants, fragrances, surfactants, anti-inflammatory agents, substance P antagonists, fillers, propellants, dyes, and organic or mineral 20 sunscreens.

The component (A) in the form of a single component or the two components (A₁) and (A₂), independently of each another, may be packaged in various forms, for instance in the form of an airtight 25 metal tube, a sachet, a sealed wipe, an ampule, an aerosol, a spray or a solid block, or any other

packaging form that is suitable for colouring the chosen keratin support.

According to a first embodiment, the component (A) according to the invention may be
5 packaged in a one-compartment device containing the dye precursor(s) and the catalytic system.

This device may be, for example, an airtight metal tube; a sachet; a sealed wipe; an ampule; an aerosol containing one or more standard inert
10 propellant gases chosen from nitrogen, saturated hydrocarbons such as butane, propane or isopropane, and fluorohydrocarbons, for instance Freon®; a spray equipped with a pump without air intake; a solid block such as a bead for the bath.

15 In a second embodiment, the component (A) according to the invention may be packaged in the form of a kit comprising two separate containers containing, respectively, the components (A₁) and (A₂) as defined above, the components (A₁) and (A₂) being mixed together
20 or applied successively at the time of use.

Each of the two containers, independently of each other, may be packaged, for example, in the form of an airtight tube, a sachet, a sealed wipe, an ampule, an aerosol, a spray equipped with a pump
25 without air intake, or a solid block such as a bath bead, or any other packaging form that is suitable for

colouring the chosen keratin support.

A two-compartment aerosol device containing, respectively, the components (A₁) and (A₂) and with which a distribution orifice may be selectively placed
5 in communication may also be envisaged; depending on the configuration of the device, the components (A₁) and (A₂) may be distributed simultaneously or successively at the time of use.

A system containing two compartments each
10 equipped with a pump without air intake, the first compartment containing the component (A₁) with the dye precursor(s) and one of the catalysts (1) or (2) as defined above, and the other compartment containing the component (A₂) with the other catalyst (1) or (2), may
15 also be envisaged; depending on the configuration of the device, the components (A₁) and (A₂) may be distributed simultaneously or successively at the time of use.

In a third embodiment, the component (A)
20 which is a single component or which includes two components (A₁) and (A₂) according to the invention may be in the form of one or two solid blocks that may be disintegrated in water, such as bath beads. The said solid blocks may be effervescent.

25 In the colouring agent in accordance with the invention, the colour fixing component (B) comprises an

aqueous composition containing at least one mineral or organic acid.

The pH of the component (B) generally ranges from 1 to 6 and more preferably from 2 to 5.

5 Among the mineral acids that may be used according to the invention, examples that may be mentioned include hydrochloric acid (HCl) and phosphoric acid (H₃PO₄), or mixtures thereof.

 The compound (B) may consist of a naturally
10 acidic water, for instance a demineralized water.

 Among the organic acids that may be used according to the invention, mention may be made of acetic acid, α -hydroxy acids, β -hydroxy acids and α - and β -keto acids, and mixtures thereof.

15 The hydroxy acids are chosen especially from glycolic acid, lactic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid, mandelic acid and salicylic acid, and also alkyl derivatives thereof, for instance 5-n-octanoylsalicylic acid, 5-n-dodecanoylsalicylic
20 acid or 2-hydroxy-3-methylbenzoic acid, or alternatively alkoxy derivatives thereof, for instance 2-hydroxy-3-methoxybenzoic acid, or mixtures thereof. Lactic acid, glycolic acid or citric acid and mixtures thereof will preferably be used according to the
25 invention.

 The colour fixing component (B) may be

packaged in various forms such as, especially, a bottle, a jar, a tube, sachets, wipes, an aerosol, a spray or a solid stick, or any other packaging form that is suitable for colouring the chosen keratin support.

According to the present invention, the component (C) for reviving the colour comprises an aqueous composition containing at least one mineral base and/or one organic base.

10 The pH of the component (B) generally ranges from 7 to 12 and more preferably from 8 to 10.

 Among the mineral bases that may be used according to the invention, examples that may be mentioned include alkali metal or alkaline-earth metal salts, for instance sodium hydroxide, potassium hydroxide or aqueous ammonia; alkali metal and alkaline-earth metal hydrogen carbonates such as Na, K, Mg or Ca hydrogen carbonate and more particularly Na hydrogen carbonate; and mixtures thereof. The component
15 (C) may also consist of a naturally alkaline mineral water such as Eau de Vichy or Eau de La Roche Posay.

 Among the organic bases that may be mentioned, for example, are alkanolamines such as triethanolamine.

25 The component (C) for reviving the colour may be packaged in various forms such as a bottle, a jar, a

tube, sachets, wipes, an aerosol, a spray or a solid stick, or any other packaging form that is suitable for colouring the chosen keratin support.

To reveal the coloration of the compositions according to the invention, it suffices to place the composition containing at least one dye precursor and an effective amount of the catalytic system according to the invention in contact with an oxidizing medium such as a medium containing oxygen (for example atmospheric oxygen).

The compositions according to the invention are useful for colouring the human skin, scalp, nails or keratin fibres such as the hair, the eyelashes, the eyebrows and body hair. Various processes for applying the compositions according to the invention may be used.

According to a first colouring process, a single component (A) comprising at least one dye precursor and the catalytic system comprising the catalyst (1) and the catalyst (2) as defined above is applied to the keratin support in a first stage, in the presence of oxygen, for example atmospheric oxygen. When the desired shade is obtained, an acidic component (B) as defined above is applied to the keratin support to fix the colour. If it is desired to increase the intensity of the colour or to modify the shade, an

alkaline component (C) as defined above is then applied to the keratin support; the new colour obtained may be again fixed by means of a new application of the composition (B).

5 According to a second colouring process, a component (A₁) comprising at least one dye precursor and one of the catalysts (1) and (2) is applied to the keratin support in a first stage, and the colour is then revealed in the presence of oxygen, for example
10 atmospheric oxygen, by applying a component (A₂) comprising the other catalyst (1) or (2) in a second stage. When the desired shade is obtained, an acidic component (B) as defined above is applied to the keratin support to fix the colour. If it is desired to
15 increase the intensity of the colour or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined above is applied to the keratin support; the new colour obtained may again be fixed by means of a new application of the composition (B).

20 According to a third colouring process, a single component (A) comprising at least one dye precursor and the catalytic system comprising the catalyst (1) and the catalyst (2) as defined above is applied to the keratin support in a first stage, in the
25 presence of oxygen, for example atmospheric oxygen. If it is desired to increase the intensity of the colour

or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined above is then applied to the keratin support; the new colour obtained may be fixed by applying the composition (B) as defined above.

5 According to a fourth colouring process, a component (A_1) comprising at least one dye precursor and one of the catalysts (1) and (2) is applied to the keratin support in a first stage, and the colour is then revealed in the presence of oxygen, for example
10 atmospheric oxygen, by applying a component (A_2) comprising the other catalyst (1) or (2) in a second stage. If it is desired to increase the intensity of the colour or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined above is applied to the
15 keratin support; the new colour obtained may be fixed by applying the composition (B) as defined above.

 Depending on the choice of dye precursors, the colouring agents of the invention may be used in many cosmetic applications. They may be used to dye the
20 hair.

 In the context of skin-specific cosmetics, the colouring agents of the invention may constitute compositions for artificially tanning and/or browning the skin, and/or for giving a healthy complexion.

25 In the context of skin-specific cosmetics, the colouring agents of the invention may constitute

skin makeup compositions especially for producing tattoos by means of stencils by adjusting the colours. They may also be used to adjust the colour according to the areas of relief of the face. They may be applied to
5 the face or the hands to mask pigmentation defects such as vitiligo or a pregnancy mask, and also skin imperfections such as scars, age marks, chloasma and rosacea.

The colouring agents of the invention may
10 constitute makeup compositions for the nails, the eyelashes and the eyebrows.

The colouring agents of the invention may constitute compositions for colouring keratinous textile fibres. The colouring agents of the invention
15 may also be used for colouring food.

The examples that follow illustrate the present invention. In the examples, except where otherwise mentioned, all the percentages and parts are expressed on a weight basis.

20 **Example 1**

Component A containing the two components A₁ and A₂
below

Component A₁: White cream

Phase a₁: Glyceryl stearate (and)

25	PEG-100 stearate	2.5%
	Polysorbate 60	2.5%

1st filing

28

	Cetyl alcohol	1%
	Stearyl alcohol	1%
	Paraffin	5%
	Preserving agent	0.1%
5		
	Phase b ₁ : Preserving agent	0.2%
	Carbomer	0.3%
	Base	0.2%
	Catechin	0.2%
10	Propyl gallate	2%
	MnCl ₂	0.0002%
	Water	qs 100%

Component A₂: White cream

	<u>Phase a₂:</u>	Glyceryl stearate (and)	
		PEG-100 stearate	2.5%
		Polysorbate 60	2.5%
5		Cetyl alcohol	1%
		Stearyl alcohol	1%
		Paraffin	5%
		Preserving agent	0.1%
10	<u>Phase b₂:</u>	Preserving agent	0.2%
		Carbomer	0.3%
		Sodium bicarbonate	1%
		Base	0.2%
		Water	qs 100%

15 **Procedure:**

Each phase a₁ or a₂ is prepared by
homogenization of the various constituents at 75°C.
Each phase b₁ or b₂ is added, respectively, to phase a₁
or a₂ at a temperature of 75°C. The mixture is cooled to
20 25°C.

Each of these preparations is introduced into
one of the compartments of a two-compartment pump-
dispenser bottle and will be mixed with the other
preparation on exiting the pump, which will lead to the
25 production of a tinted cream.

Component B: Acidic aqueous gel

	Phase 1:	Acrylates/C ₁₀ -C ₃₀ alkyl acrylate	
		crosspolymer	0.25%
		Base	0.15%
5			
	Phase 2:	Xanthan	0.3%
		Glycerol	3%
		Propylene glycol	3%
		PEG-8	3%
10		Lactic acid	0.5%
		Preserving agent	0.1%
		Water	qs 100%

Procedure

Phase 1: The carboxylic acid is dispersed in the
15 water and is then neutralized with the base.

Phase 2: The phase is prepared by homogenizing the
various constituents. The mixing of phase 1 and
phase 2 is then performed. The pH obtained is less
than 5.

20 Compound C: Basic aqueous solution

	Glycerol	3%
	PEG-8	3%
	Triethanolamine	0.9%
	Preserving agent	0.1%
25	Eau de Vichy (Eau de Lucas)	5%
	Water	qs 100%

The triethanolamine may advantageously be replaced with sodium hydroxide.

Component (A) is applied to the skin by means of the pump-dispenser bottle. A uniform colour is
5 obtained after about 5 minutes, giving the user a tanned complexion. The colour thus obtained is then fixed by applying the acidic gel (B) to the coloured area of the skin. After a few hours, according to the wishes of the user, the colour may be revived
10 (re-establish the first shade obtained by applying (A) and then (B)) by applying solution (C) optionally followed by applying product (B) to fix the colour again.

CLAIMS

1. Agent for colouring keratin materials, containing at least two components, characterized in that it comprises:

- 5 (i) a first component (A) by itself or including two components (A₁) and (A₂) comprising, in a physiologically acceptable medium, at least one dye precursor chosen from compounds comprising at least one aromatic ring containing at least two hydroxyl groups
10 borne by two successive carbon atoms of the aromatic ring, and at least one catalytic system comprising a first catalyst (1) chosen from Mn(II) and/or Zn(II) salts and oxides, and mixtures thereof, and a second catalyst (2) chosen from alkali metal hydrogen
15 carbonates and alkaline-earth metal hydrogen carbonates, and mixtures thereof; the catalysts (1) and (2) possibly being present in a single constituent or separated into two components (A₁) and (A₂);
(ii) a component (B) comprising an acidic composition,
20 and/or
(iii) a component (C) comprising an alkaline composition.

2. Colouring agent according to Claim 1, in which the component (A) comprises two components (A₁)
25 and (A₂), with:
(A₁) comprising, in a physiologically acceptable

medium, the said dye precursor and one of the catalysts (1) or (2) and (A2) comprising, in a physiologically acceptable medium, the other catalyst (1) or (2).

5 3. Colouring agent according to Claim 1 or 2, in which, in the component (A), the proportions of the first catalyst (1) and of the second catalyst (2) are chosen such that:

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Mn(II)] \neq 0$$

10

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ with } [Mn(II)] \text{ and } [Zn(II)] \neq 0$$

in which $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ and $[HCO_3]$ represent,
15 respectively, the molar concentrations of Mn(II), Zn(II) and HCO_3 in the composition.

4. Agent according to Claim 3, characterized in that the ratio $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ ranges from 10^{-5} to 10^{-1} , preferably from 10^{-3} to 10^{-2} and better
20 still is about 5×10^{-3} .

5. Agent according to Claim 3 or 4, characterized in that the ratio $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ ranges from 10^{-4} to < 1 , preferably from 10^{-3} to < 1 and better still

is about 5×10^{-1} .

6. Agent according to any one of Claims 3 to 5, characterized in that the ratio $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$

ranges from 10^{-5} to 10^{-1} and preferably from 10^{-3} to 10^{-2} .

5 7. Agent according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the Mn(II) and Zn(II) salts of the component (A) are chosen from the chloride, fluoride, iodide, sulfate, phosphate, nitrate and perchlorate, carboxylic acid salts, and mixtures
10 thereof.

8. Agent according to Claim 7, characterized in that the Mn(II) and/or Zn(II) salt is the chloride.

9. Agent according to Claim 7,
15 characterized in that the carboxylic acid salts are hydroxylated carboxylic acid salts.

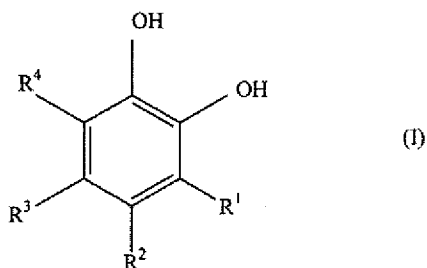
10. Agent according to Claim 9, characterized in that the hydroxylated carboxylic acid salt is the gluconate.

20 11. Agent according to any one of Claims 1 to 10, characterized in that the hydrogen carbonate is chosen from sodium hydrogen carbonate, potassium hydrogen carbonate, magnesium hydrogen carbonate and calcium hydrogen carbonate, and mixtures thereof.

25 12. Agent according to any one of Claims 1 to 11, characterized in that the aromatic ring

comprising at least two hydroxyl groups on two consecutive carbon atoms of the dye precursor is a benzene ring or a fused aromatic ring.

13. Agent according to Claim 12,
5 characterized in that the dye precursor is a compound of formula:



in which the substituents R^1 to R^4 , which may be identical or different, represent a hydrogen atom, a
10 halogen, hydroxyl, carboxyl, alkylcarboxylate, optionally substituted amino, optionally substituted linear or branched alkyl, optionally substituted linear or branched alkenyl, optionally substituted cycloalkyl, alkoxy, alkoxyalkyl or alkoxyaryl radical, the aryl
15 group possibly being optionally substituted, an aryl or substituted aryl radical, an optionally substituted heterocyclic radical, or a radical optionally containing one or more silicon atoms, in which two of the substituents R^1 to R^4 together form a saturated or
20 unsaturated ring optionally containing one or more hetero atoms and optionally fused with one or more saturated or unsaturated rings optionally containing one or more hetero atoms.

14. Agent according to any one of Claims 1 to 13, characterized in that the dye precursor is chosen from flavanols, flavonols, anthocyanidins, anthocyanins, hydroxybenzoates, flavones and iridoids, these compounds possibly being osylated and/or in the form of oligomers, hydroxystilbenes which are optionally osylated, 3,4-dihydroxyphenylalanine and its derivatives, 2,3-dihydroxyphenylalanine and its derivatives, 4,5-dihydroxyphenylalanine and its derivatives, 4,5-dihydroxyindole and its derivatives, 5,6-dihydroxyindole and its derivatives, 6,7-dihydroxyindole and its derivatives, 2,3-dihydroxyindole and its derivatives, dihydroxycinnamates, hydroxycoumarins, hydroxyisocoumarins, hydroxycoumarones, hydroxyisocoumarones, hydroxychalcones, hydroxychromones, anthocyanins, quinones and hydroxyxanthenes, and mixtures of two or more of the above compounds.

15. Agent according to any one of Claims 1 to 14, characterized in that the dye precursor is chosen from extracts of plants, of fruits, of citrus plants and of vegetables, and mixtures thereof.

16. Agent according to Claim 15, characterized in that the dye precursor is chosen from extracts of tea, of grape, of apple, of cocoa, of

sorghum, of banana and of potato, and mixtures thereof.

17. Agent according to any one of Claims 1 to 16, characterized in that the dye precursor is present in the final component in (A) in an amount of
5 at least 10 micromol per millilitre of component (A).

18. Agent according to any one of Claims 1 to 17, characterized in that the physiologically acceptable medium for the component (A) or for the components (A₁) and (A₂) is a solubilizing medium for
10 the dye precursor, preferably with bacteriostatic properties.

19. Agent according to any one of Claims 1 to 18, characterized in that the physiologically acceptable medium for the component (A) or for the
15 components (A₁) and (A₂) comprises a solvent or a mixture of solvents for the dye precursor.

20. Agent according to Claim 19, characterized in that the solvent is chosen from water, alcohols, ethers, dimethyl sulfoxide,
20 N-methylpyrrolidone and acetones, and mixtures thereof.

21. Agent according to Claim 20, characterized in that the alcohol is an alkanol or an alkanediol.

22. Agent according to Claim 20,
25 characterized in that the solvent is a water/alcohol mixture.

23. Agent according to Claim 22,
characterized in that the alcohol represents up to 80%
by weight of the mixture, preferably 1% to 50% by
weight and better still from 5% to 20% by weight.

5 24. Agent according to any one of Claims 1
to 23, characterized in that the component (A) is free
of any agent for chelating the Mn(II) and/or Zn(II)
salt.

25. Colouring agent according to any one of
10 Claims 1 to 23, in which the component (A) in the form
of a single component or the components (A₁) and (A₂)
are in the form of a cream, a milk, a gel, a cream-gel,
a lotion, a powder or a solid block.

26. Colouring agent according to any one of
15 Claims 1 to 24, in which the component (A) is packaged
in a one-compartment device containing the dye
precursor(s) and the catalytic system.

27. Colouring agent according to Claim 26,
in which the device is chosen from the group consisting
20 of an airtight metal tube, an ampule, a sachet, a
sealed wipe, an aerosol containing one or more standard
inert propellant gases, a pump device without air
intake or a solid block.

28. Colouring agent according to any one of
25 Claims 1 to 25, in which the component (A) including
two components (A₁) and (A₂) is packaged in the form of

a kit comprising two separate containers; the first container containing the component (A₁) comprising the dye precursor(s) and one of the catalysts (1) or (2) as defined in the preceding claims, the other container
5 containing the component (A₂) comprising the other catalyst (1) or (2), the components (A₁) and (A₂) being mixed together or applied successively at the time of use.

29. Colouring agent according to Claim 28,
10 in which each container, independently of each other, is packaged in a device chosen from the group consisting of an airtight metal tube, an ampule, a sachet, a sealed wipe, an aerosol containing one or more standard inert propellant gases, a pump device
15 without air intake or a solid block.

30. Colouring agent according to Claim 28, in which the device is a two-compartment aerosol containing, respectively, the components (A₁) and (A₂) and with which a distribution orifice may be
20 selectively placed in communication; depending on the configuration of the device, the components (A₁) and (A₂) may be distributed simultaneously or successively at the time of use.

31. Colouring agent according to Claim 28,
25 in which the device is a system containing two compartments each equipped with a pump without air

intake, the first compartment containing the component (A₁), and the other compartment containing the component (A₂); depending on the configuration of the device, the components (A₁) and (A₂) may be distributed
5 simultaneously or successively at the time of use.

32. Colouring agent according to any one of Claims 1 to 23, in which the component (A) is in the form of one or two solid blocks that may be disintegrated in water.

10 33. Colouring agent according to any one of Claims 1 to 32, in which the component (B) comprises an aqueous composition containing at least one mineral or organic acid.

34. Colouring agent according to Claim 33,
15 in which the pH of the component (B) generally ranges from 1 to 6 and more preferably from 2 to 5.

35. Colouring agent according to Claim 33, in which the mineral acid is chosen from hydrochloric acid (HCl) and phosphoric acid (H₃PO₄), or mixtures
20 thereof.

36. Colouring agent according to Claim 33, in which the component (B) consists of a naturally acidic water.

37. Colouring agent according to Claim 33,
25 in which the organic acid is chosen from acetic acid, α -hydroxy acids, β -hydroxy acids and α - and β -keto

acids, or mixtures thereof.

38. Colouring agent according to Claim 33,
in which the organic acid is chosen from glycolic acid,
lactic acid, malic acid, tartaric acid, citric acid,
5 mandelic acid and salicylic acid, and also alkyl or
alkoxy derivatives thereof, and mixtures thereof.

39. Colouring agent according to Claim 38,
in which the organic acid is chosen from lactic acid,
glycolic acid and citric acid, and mixtures thereof.

10 40. Colouring agent according to any one of
Claims 1 to 39, in which the component (B) is packaged
in the form of a bottle, a jar, a tube, a sachet, a
wipe, an aerosol, a spray or a solid stick.

41. Colouring agent according to any one of
15 Claims 1 to 40, in which the component (C) comprises an
aqueous composition containing at least one mineral
base and/or one organic base.

42. Colouring agent according to Claim 41,
in which the pH of the component (C) generally ranges
20 from 7 to 12 and more preferably from 8 to 10.

43. Colouring agent according to Claim 41,
in which the mineral base is chosen from alkali metal
and alkaline-earth metal salts and alkali metal and
alkaline-earth metal hydrogen carbonates, and mixtures
25 thereof.

44. Colouring agent according to Claim 41 or

42, in which the component (C) is a naturally alkaline mineral water.

45. Colouring agent according to Claim 41, in which the organic base is chosen from alkanolamines.

5 46. Colouring agent according to any one of Claims 1 to 45, in which the component (C) is packaged in the form of a bottle, a jar, a tube, a sachet, a wipe, an aerosol, a spray or a solid stick.

 47. Process for colouring keratin materials,
10 characterized in that a single component (A) comprising at least one dye precursor and the catalytic system comprising the catalyst (1) and the catalyst (2) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support in a first stage, in the
15 presence of oxygen, for example atmospheric oxygen; when the desired shade is obtained, an acidic component (B) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support to fix the colour; if it is desired to increase the intensity of the colour or
20 to modify the shade, an alkaline component (C) as defined in any one of the preceding claims is then applied to the keratin support; the new colour obtained may be again fixed by means of a new application of the composition (B).

25 48. Process for colouring keratin materials, characterized in that a component (A₁) comprising at

least one dye precursor and one of the catalysts (1) and (2) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support in a first stage, and the colour is then revealed in the presence of oxygen, for example atmospheric oxygen, by applying a component (A₂) comprising the other catalyst (1) or (2) in a second stage; when the desired shade is obtained, an acidic component (B) as defined in the preceding claims is applied to the keratin support to fix the colour. If it is desired to increase the intensity of the colour or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support; the new colour obtained may again be fixed by means of a new application of the composition (B).

49. Process for colouring keratin materials, characterized in that a single component (A) comprising at least one dye precursor and the catalytic system comprising the catalyst (1) and the catalyst (2) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support in a first stage, in the presence of oxygen, for example atmospheric oxygen; if it is desired to increase the intensity of the colour or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined in any one of the preceding claims is then applied to the keratin support; the new colour obtained

may be fixed by applying the composition (B) as defined in any one of the preceding claims.

50. Process for colouring keratin materials, characterized in that a component (A_1) comprising at least one dye precursor and one of the catalysts (1) and (2) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support in a first stage, and the colour is then revealed in the presence of oxygen, for example atmospheric oxygen, by applying a component (A_2) comprising the other catalyst (1) or (2) in a second stage; if it is desired to increase the intensity of the colour or to modify the shade, an alkaline component (C) as defined in any one of the preceding claims is applied to the keratin support; the new colour obtained may be fixed by applying a composition (B) as defined in any one of the preceding claims.

51. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a hair colouring product.

52. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic product for artificially tanning and/or browning the skin, and/or for giving a healthy complexion.

53. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic skin makeup product.

54. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic product for camouflaging skin imperfections.

55. Use of a colouring agent according to
5 any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic makeup product for the nails, the eyelashes and the eyebrows.

56. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a product for colouring keratinous textile fibres.

10 57. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a product for colouring food.

54. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic product for camouflaging skin imperfections.

55. Use of a colouring agent according to
5 any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic makeup product for the nails, the eyelashes and the eyebrows.

56. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a product for colouring keratinous textile fibres.

received 18/02/03

45

55. Use of a colouring agent according to any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic product for camouflaging skin imperfections.

56. Use of a colouring agent according to
5 any one of Claims 1 to 46, as a cosmetic makeup product for the nails, the eyelashes and the eyebrows.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 02 SEP. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION
CERTIFICAT D'UTILITÉ
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

N° 11354*01

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 29 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0215051 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE 29 NOV. 2002 PAR L'INPI		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE L'OREAL Laurent MISZPUTEN - D.I.P.I 6, rue Bertrand Sincholle 92585 CLICHY cedex France	
V s références pour ce dossier (facultatif) OA02385/LM			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date <input type="text"/>
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date <input type="text"/>
Demande de brevet initiale		N°	Date <input type="text"/>
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Agent de coloration des matières kératiniques humaines à au moins deux composants et procédés de coloration			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> Pays ou organisation <input type="text"/> N° <input type="text"/> Date <input type="text"/> <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		L'ORÉAL	
Prénoms			
Forme juridique		SA	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	14, rue Royale	
	Code postal et ville	75008 PARIS	
Pays		France	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)		01.47.56.88.03	
N° de télécopie (facultatif)		01.47.56.73.88	
Adresse électronique (facultatif)			

REMISE DES PIÈCES DATE 29 NOV 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0215051 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI		DB 540 W / 260899	
V s références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>			OA02385/LM		
6 MANDATAIRE					
Nom			MISZPUTEN		
Prénom			Laurent		
Cabinet ou Société			L'ORÉAL		
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel					
Adresse	Rue	6 rue Bertrand Sincholle			
	Code postal et ville	92585	CLICHY Cedex		
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>			01.47.56.88.03		
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>			01.47.56.73.88		
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>					
7 INVENTEUR (S)					
Les inventeurs sont les demandeurs			<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée		
8 RAPPORT DE RECHERCHE			Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformati n)		
Établissement immédiat ou établissement différé			<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>		
Paiement échelonné de la redevance			Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non		
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES			Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i> :		
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes					
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) Laurent MISZPUTEN 29 Novembre 2002				VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI C. TRAN	

Agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants et procédés de coloration

La présente invention concerne d'une manière générale un agent de coloration
5 des matières kératiniques à au moins deux composants, en particulier pour la coloration de la peau et/ou des fibres kératiniques humaines et divers procédés de coloration le mettant en œuvre.

Dans le domaine de la coloration des matières kératiniques humaines telles que la
10 peau, les cheveux, les cils, les sourcils et les poils, on utilise à l'heure actuelle des catalyseurs enzymatiques pour activer la coloration de précurseurs de coloration. Ainsi, on active la coloration de polyphénols par oxydation en présence de polyphénoloxydase naturelle. A titre d'exemple, de la catéchine, en présence de polyphénoloxydase naturelle, donne une coloration jaune orangée et les
15 dihydroxyphénylanaline (L. DOPA) donne de la mélanine. L'avantage principal de ces catalyseurs enzymatiques consiste en l'obtention de pigments de couleurs et de nuances originales, sans utilisation de composés oxydants. Cependant, l'inconvénient majeur de ce procédé de coloration est l'utilisation d'enzymes, pour lesquels les risques toxicologiques, la stabilité dans les compositions, la
20 reproductibilité, le prix et l'immobilisation souvent nécessaire sont des facteurs qui limitent grandement leurs applications.

D'autre part, ces catalyseurs sont de nature protéique et l'utilisation de protéines n'est pas sans risque pour une utilisation en cosmétologie ou en dermatologie,
25 notamment en raison des réactions de sensibilisation.

L'utilisation de catalyseurs enzymatiques dans les préparations cosmétiques du type auto-bronzant ne permet pas toujours une coloration homogène de la peau. L'application sur l'ensemble du corps de compositions contenant de la
30 dihydroxyacétone (ou DHA), typiquement utilisée dans ce type d'application, est longue et fastidieuse, et l'obtention d'une coloration homogène est difficile.

Dans le domaine des crèmes bronzantes et autobronzantes, une amélioration a été obtenue en utilisant à la place des catalyseurs enzymatiques, des catalyseurs

chimiques. Ainsi, la demande WO 92/20321 A décrit une crème favorisant le brunissement de peaux claires lors d'une exposition au soleil ou à des rayons UVB, dont la composition comprend un milieu physiologiquement acceptable et une pseudocatalase. La pseudocatalase est un complexe de coordination d'un métal de transition dont le métal est Cu(I), Fe(II) ou Mn(II) et le ligand du bicarbonate. Par pseudocatalase, on entend un composé physiologiquement acceptable qui catalyse la dismutation de H₂O₂ in vivo de manière analogue à une catalase.

Pour le traitement de la dépigmentation de la peau liée à des blocages de la transformation de la tyrosine en mélanine, comme par exemple le vitiligo, la demande WO 92/20354 décrit une composition contenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, une pseudocatalase.

Cette pseudocatalase est un complexe de coordination de Fe(II), Cu(I) ou Mn(II), le ligand étant du bicarbonate.

L'article de K. Schallreuter (« Pseudocatalase is a bis-manganese III-EDTA-(HCO₃)₂ complex activated by UVB or natural sun ; J Investing Dermatol Symp Proc 1999 Sep; 451; 91-6) mentionne l'utilisation d'un mélange d'hydrogénocarbonate de sodium et de manganèse ayant une activité pseudocatalase pour le traitement du vitiligo. Cependant, il n'y a pas, dans l'ensemble de ces documents, d'indication concernant la coloration. D'autre part cette composition contient un chélateur qui est l'EDTA.

Dans le domaine de la coloration capillaire, le brevet européen EP 621.029 a décrit une composition comprenant du chlorite de sodium, un sel hydrosoluble de Fe, Mn ou Cu, ou un chélate de ce sel et un précurseur de colorant d'oxydation.

La coloration des cheveux nécessite l'emploi de combinaisons H₂O₂- ammonium ou amine.

On connaît également dans le brevet US 6,399,046 un procédé d'intensification du bronzage naturel de la peau qui consiste à stimuler in situ la mélanogénèse

avec des polyphénols du type catéchine, ester gallique de catéchine ou des extraits de plantes contenant de la catéchine ou un ester gallique de catéchine, en particulier des extraits de feuille de thé vert. Ce procédé n'apporte pas de coloration directe et rapide sur la peau et la présence de mélanocytes est
5 nécessaire.

Il existe donc un besoin de trouver de nouvelles compositions de coloration des matières kératiniques, en particulier de coloration de la peau et / ou des fibres kératiniques, ne nécessitant pas l'utilisation de systèmes enzymatiques.

10

On a découvert dans la demande de brevet FR 2 814 943 qu'il était possible d'atteindre cet objectif en utilisant un agent de coloration (A) comprenant au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyle (OH) portés par deux
15 atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique, susceptible de se colorer, en présence d'oxygène, par oxydation au moyen d'un système catalytique purement chimique comprenant un premier constituant choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II), et/ou Zn (II) et leurs mélanges et un second constituant choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs
20 mélanges. Ledit système catalytique chimique se comporte comme une pseudo-oxydase capable de mimer l'activité oxydase sans les inconvénients liés à l'emploi d'un système enzymatique.

Cependant, la Demanderesse a constaté d'une part que la persistance dans le
25 temps, l'intensité et l'uniformité des couleurs obtenues par ce type d'agent de coloration (A) pouvaient être encore améliorées. D'autre part, ce type de procédé ne permet pas de contrôler suffisamment la réaction de coloration sur les cheveux ou sur la peau et d'obtenir une large gamme de teintes plus ou moins intenses selon les besoins de l'utilisateur et notamment à différents moments dans la
30 journée ou sur une période de plusieurs jours.

La demanderesse a découvert de manière surprenante qu'en appliquant sur le support kératinique à colorer une deuxième composition acide (B) après l'application de l'agent de coloration (A) telle que défini précédemment, on

stoppeait la réaction de coloration révélée par ledit agent (A). Par un phénomène de mordantage, la composition acide (B) permettait de fixer les tannins ainsi formés sur les protéines des matières kératiniques. L'application de la composition acide (B) permettait de façon inattendue d'une part de renforcer la tenue de la couleur dans le temps et d'autre part de contrôler la réaction de coloration sur le support kératinique en la stoppant jusqu'à obtenir la teinte souhaitée par l'utilisateur.

La demanderesse a découvert également de façon surprenante qu'en appliquant une composition alcaline (C) après l'application de l'agent de coloration (A) telle que défini précédemment et éventuellement après application de la composition (B) acide définie précédemment, on pouvait raviver la couleur obtenue dans l'étape précédente en augmentant son intensité; la nouvelle teinte obtenue pouvant être à nouveau contrôlée en stoppant la réaction au moment choisi par application de ladite seconde composition (B).

Ce processus de coloration, fixation et/ou de ravivage de la couleur peut être renouvelé autant de fois que nécessaires et ce sur une durée de plusieurs jours.

La présente invention a donc pour objet un agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants, caractérisé par le fait qu'il comprend (i) un premier composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1) choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul constituant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2) ; (ii) un composant (B) comprenant une composition acide et/ou (iii) un composant (C) comprenant une composition alcaline.

L'invention concerne également divers procédés de coloration des matières kératiniques mettant en œuvre ledit agent de coloration.

Enfin, la présente invention concerne des conditionnements et formes galéniques
5 des différents composants de l'agent de coloration selon l'invention

On entend par "matières kératiniques", les fibres textiles naturelles constituées de kératine comme le coton, la soie, la laine et les matières comme la peau, le cuir chevelu, les ongles, les cheveux, les poils, les cils et les sourcils ainsi que les
10 muqueuses.

Dans l'agent de teinture conforme à l'invention, le composant (A) peut être unique ou à deux composants (A_1) et (A_2). Il comprend au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone
15 consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1) choisi parmi les sels et oxydes de Mn(II) et/ou de Zn(II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul
20 composant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2).

Selon un mode particulier de l'invention, le composant (A) tinctorial comprend deux composants (A_1) et (A_2) conditionnés séparément avec :
(A_1) comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable ledit précurseur de
25 colorant et l'un des catalyseurs (1) ou (2) et (A_2) comprenant dans un milieu physiologiquement l'autre des catalyseurs (1) ou (2).

Les proportions du premier catalyseur (1) et du second catalyseur (2) sont de préférence choisies de telle sorte que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

30

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10^{-4} ou plus, de préférence 10^{-3} ou plus, et de préférence de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

Dans le cas d'un mélange de Mn (II) et Zn (II), le rapport varie généralement de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn (II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn (II), Zn (II), ou Mn (II) + Zn (II) dans la composition finale varie de 10^{-3} à 10 mM/l, de préférence de 10^{-2} à 1 mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn (II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

Généralement, le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et est typiquement de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

Dans le cas de Zn(II), le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ est en général d'un ordre de 10 à 100 fois supérieur au rapport dans le cas de Mn(II).

Typiquement, ce rapport est de 10^{-4} ou plus, de préférence 10^{-3} ou plus, et de préférence de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

Dans le cas d'un mélange de Mn (II) et Zn (II), le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie généralement de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} , ce rapport étant choisi plus élevé lorsque la proportion de Zn (II) dans le mélange s'accroît.

Généralement, la concentration molaire en Mn (II), Zn (II), ou Mn (II) + Zn (II) dans la composition finale varie de 10^{-3} à 10 mM/l, de préférence de 10^{-2} à 1 mM/l.

Lorsqu'on utilise seulement un ou plusieurs sels ou oxydes de Mn (II), la concentration molaire en Mn(II) dans la composition finale est typiquement de 10^{-3} à 10^{-1} mM/l, de préférence 10^{-2} à 10^{-1} mM/l.

De préférence, lorsqu'on utilise uniquement un ou plusieurs sels ou oxydes de Zn(II), la concentration en Zn(II) dans la composition finale est de $5 \cdot 10^{-2}$ à 10 mM/l, mieux de $5 \cdot 10^{-1}$ à 1 mM/l.

Parmi les sels de Mn(II) et Zn(II) convenant pour la présente invention, on peut citer les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate et perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges. Ils peuvent provenir d'une eau minérale naturelle.

5

A titre d'exemple, on peut citer le chlorure de manganèse, le carbonate de manganèse (par exemple rhodochrosite), le difluorure de Mn (II), l'acétate de Mn(II) tétrahydraté, le lactate de Mn (II) trihydraté, le phosphate de Mn (II), l'iodure de Mn (II), le nitrate de Mn (II) trihydraté, le bromure de Mn (II) et le perchlorate de Mn (II) tétrahydraté, et le sulfate de Mn (II) monohydraté.

10

Les sels particulièrement préférés sont $MnCl_2$ et $ZnCl_2$.

Les sels d'acides carboxyliques incluent également des sels d'acides carboxyliques hydroxylés tels que le gluconate.

15

Parmi les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux, on peut citer les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et leurs mélanges, préférentiellement l'hydrogénocarbonate de Na. Ils peuvent provenir d'une eau minérale naturelle.

20

Comme indiqué précédemment, le système catalytique chimique selon l'invention constitue une pseudo-oxydase en ce qu'il oxyde les polyphénols, en présence d'oxygène, comme ferait un catalyseur enzymatique naturel ayant une activité polyphénoloxydase.

25

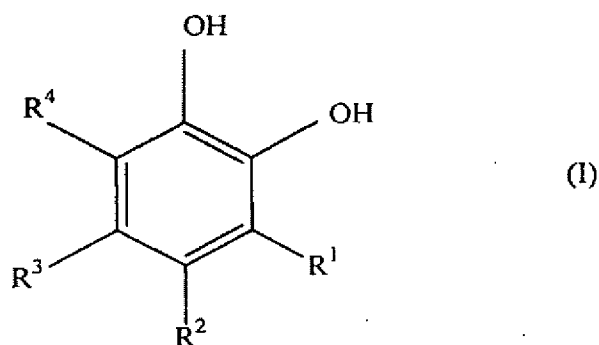
Les précurseurs de colorant des compositions de l'invention sont des composés ou mélanges de composés comprenant au moins un cycle aromatique, de préférence un cycle benzénique, comportant au moins deux groupes hydroxyles (OH) portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique.

30

Le cycle aromatique peut être un cycle aromatique condensé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes, tel que le naphthalène, le tétrahydronaphthalène, l'indane, l'indène, l'anthracène, le phénanthrène, l'indole, l'isoindole, l'indoline, l'isoindoline, le benzofuranne, le dihydrobenzofuranne, le

chromane, l'isochromane, le chromène, l'isochromène, la quinoléine, la tétrahydroquinoléine et l'isoquinoléine.

Les précurseurs de colorant selon l'invention peuvent être représentés par la
5 formule :



dans laquelle les substituents R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un radical halogène, hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement
10 substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvant être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituants R^1 à R^4 forment conjointement un
15 cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

Les cycles saturés ou insaturés, éventuellement condensés, peuvent être aussi
20 éventuellement substitués.

Les radicaux alkyles sont généralement les radicaux alkyles en C_1 - C_{10} , de préférence les radicaux alkyles en C_1 - C_6 , tels que méthyle, éthyle, propyle, butyle, pentyle et hexyle.

Les radicaux alcoxy sont en général les radicaux alcoxy en C_1-C_{20} , tels que méthoxy, éthoxy, propoxy et butoxy.

Les radicaux alcoxy alkyles sont de préférence les radicaux alcoxy (C_1-C_{20}) alkyle
5 (C_1-C_{20}), tels que méthoxyméthyle, éthoxyméthyle, méthoxyéthyle, éthoxyéthyle, etc.

Les radicaux cycloalkyles sont en général les radicaux cycloalkyles en C_4-C_8 , de préférence les radicaux cyclopentyle et cyclohexyle. Les radicaux cycloalkyles
10 peuvent être des radicaux cycloalkyles substitués, en particulier par des groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine et cétone.

Les radicaux alcényles sont de préférence des radicaux en C_1-C_{20} , tels que éthylène, propylène, butylène, pentylène, méthyl-2-propylène et décylène.

15

Les radicaux contenant un ou plusieurs atomes de silicium sont de préférence les radicaux polydiméthylsiloxane, polydiphénylsiloxane, polydiméthylphénylsiloxane, stéaoxydiméthicone.

20 Les radicaux hétérocycliques sont en général des radicaux comprenant un ou plusieurs hétéroatomes choisis parmi O, N et S, de préférence O ou N, éventuellement substitués par un ou plusieurs groupes alkyles, alcoxy, acide carboxylique, hydroxyle, amine ou cétone.

25 Parmi les radicaux hétérocycliques préférés, on peut citer les groupes furyle, pyrannyle, pyrrolyle, imidazolyle, pyrazolyle, pyridyle, thiényle.

De préférence encore, les groupes hétérocycliques sont des groupes condensés tels que des groupes benzofurannyle, chroményle, xanthényle, indolyle, isoindolyle, quinolyle, isoquinolyle, chromannyle, isochromannyle, indolinyle,
30 isoindolinyle, coumarinyle, isocoumarinyle, ces groupes pouvant être substitués, en particulier par un ou plusieurs groupes OH.

Les précurseurs de colorant préférés sont :

- les flavanols comme la catéchine et le gallate d'épicatéchine,

- les flavonoïdes comme la quercétine,
- les anthocyanidines comme la péonidine,
- les anthocyanines, par exemple l'oenine,
- les hydroxybenzoates, par exemple l'acide gallique,
- 5 - les flavones comme la lutéoline,
- les iridoïdes comme l'oleuropéine,

ces produits pouvant être osylés (par exemple glucosylés) et /ou sous forme d'oligomères (procyanidines) ;

- 10 - les hydroxystilbènes, par exemple le tétrahydroxy-3,3',4,5'-stilbène, éventuellement osylés (par exemple glucosylés) ;
- la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés ;
- le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- 15 - le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés ;
- les dihydroxycinnamates tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique ;
- 20 - les hydroxycoumarines ;
- les hydroxyisocoumarines ;
- les hydroxycoumarones ;
- les hydroxyisocoumarones ;
- les hydroxychalcones ;
- 25 - les hydroxychromones ;
- les anthocyanes ;
- les quinones ;
- les hydroxyxanthones ; et
- les mélanges de ceux-ci.

30

Lorsque les précurseurs de colorant présentent des formes D et L, les deux formes peuvent être utilisées dans les compositions selon l'invention.

En faisant varier la nature des différents précurseurs de colorant et leurs proportions dans la composition, on peut faire varier la couleur de la composition de coloration finale. On obtient ainsi une palette de couleurs.

- 5 Les polymères formés en particulier avec la catéchine, l'acide gallique et leurs dérivés (tannins) ont des propriétés antimicrobiennes par emprisonnement des microorganismes lors de la polymérisation. Ces tannins ont également des propriétés astringentes intéressantes pour la peau.
- 10 Les précurseurs de colorants peuvent être des extraits de plantes, fruits, agrumes, légumes et des mélanges de ces extraits, qui contiennent de nombreux polyphénols tels que définis précédemment.

Parmi les extraits de plantes, on peut citer les extraits de rose, le sorgho et de thé.

15

Parmi les extraits de fruits, on peut citer les extraits de pomme, de raisin (en particulier de pépins de raisin), de cacao (fèves et/ou cabosses) et de banane.

Parmi les extraits de légumes, on peut citer l'extrait de pomme de terre.

20

On peut également utiliser des mélanges d'extraits de plantes et/ou de fruits tels que des mélanges d'extraits de pomme et de thé et des mélanges d'extraits de raisin et de pomme.

- 25 Suivant les parties de fruits utilisés, par exemple pulpe ou pépins de raisin, la coloration obtenue est différente.

La quantité de précurseur de colorant dans la composition finale doit être suffisante pour obtenir une coloration visible. Cette quantité peut varier dans de
30 larges mesures en fonction de la nature du précurseur et de l'intensité voulue pour la coloration.

En général, on obtiendra une coloration convenable lorsque la quantité de précurseur de colorant est telle que la teneur en précurseur de colorant dans le composant (A) final est d'au moins 10 micromoles par millilitre de composant (A).

- 5 Le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) tinctorial ou des composants (A₁) et (A₂) est un milieu solide ou liquide ne nuisant pas à la propriété de coloration des précurseurs ni à l'effet catalytique du système catalytique. Il est de préférence un milieu solubilisant du précurseur de colorant et à propriété bactériostatique.

10

Parmi les solvants des précurseurs convenant pour la formulation des compositions selon l'invention, on peut citer l'eau, les alcools, les solvants polaires et leurs mélanges.

- 15 Les alcools sont de préférence des alcanols inférieurs (C₁-C₆) tels que l'éthanol et l'isopropanol et les alcanediols tels que l'éthylèneglycol, le propylène glycol et le pentane diol.

Parmi les solvants polaires, on peut citer les éthers, les esters (en particulier les acétates), le diméthylsulfoxyde (DMSO), la N-méthylpyrrolidone (NMP), les
20 cétones (en particulier l'acétone) et leurs mélanges.

Le milieu physiologiquement acceptable comprend de préférence de l'eau (en particulier distillée ou permutée) ou un mélange eau/alcool, en particulier eau/éthanol.

25

La quantité d'alcool dans le mélange eau/alcool peut représenter jusqu'à 80% en poids du mélange eau/alcool, de préférence 1 à 50% en poids et mieux 5 à 20% en poids.

- 30 De préférence, le composant (A) selon l'invention est exempt de d'agent de chélation des sels de Mn (II) et/ou Zn (II) utilisés, car ces agents tendent à inhiber l'oxydation des précurseurs de colorant.

Les solvants sont, de préférence, présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition (A) tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

5

Lorsqu'il est destiné à la coloration des cheveux, le composant tinctorial (A) sous forme unique ou les deux composants (A₁) et (A₂) conditionnés séparément peuvent se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de lotion, de crème, de gel, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture
10 des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Il peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
15 mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, des agents antioxydants, des agents de pénétration, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents de conditionnement tels que par exemple des silicones volatiles ou non volatiles, modifiées ou non modifiées, des
20 agents filmogènes, des céramides, des agents opacifiants, des propulseurs.

Lorsqu'il est destiné à la coloration de la peau, le composant tinctorial (A) sous forme unique ou les deux composants (A₁) et (A₂) conditionnés séparément peuvent se présenter sous forme de crème, d'un lait, ou sous la forme d'un gel ou
25 d'un gel crème, d'une lotion, d'une poudre, d'un solide ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une coloration de la peau. Il peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la coloration de la peau, tels que les corps gras, les solvants organiques, des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs
30 mélanges, des polymères anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des agents épaississants minéraux ou organiques, et en particulier les épaississants associatifs polymères anioniques, cationiques, non ioniques et amphotères, les adoucissants, les antioxydants, les agents anti radicaux libres, les opacifiants, les émoullients, les silicones, les agents

anti-mousse, les agents hydratants, les vitamines, les agents répulsifs contre les insectes, les parfums, les tensioactifs, les anti-inflammatoires, les antagonistes de substance P, les charges, les propulseurs, les colorants, les filtres solaires organiques ou minéraux.

5

Le composant (A) sous forme unique ou les deux composants (A_1) et (A_2), indépendamment l'un de l'autre, peuvent être conditionnés sous différentes formes telles que par exemple sous forme de tube métallique hermétique à l'air, de sachet, de lingette scellée, d'ampoule, d'aérosol, de spray ou de bloc solide ou
10 tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

Selon une première réalisation, le composant (A) selon l'invention peut être conditionné dans un dispositif à un seul compartiment dans lequel se trouvent le
15 ou les précurseurs de colorant et le système catalytique.

Ce dispositif peut être par exemple un tube métallique hermétique à l'air ; un sachet ; une lingette scellée ; une ampoule ; un aérosol contenant un ou plusieurs gaz propulseurs inertes classiques choisis parmi l'azote, les hydrocarbures
20 saturés comme le butane, le propane, l'isopropane ou les hydrocarbures fluorés comme par exemple le Fréon® ; un spray muni d'une pompe sans reprise d'air ; un bloc solide comme un galet pour le bain.

Dans une seconde réalisation, le composant (A) selon l'invention peut être conditionné sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts contenant
25 respectivement les composants (A_1) et (A_2) tels que définis précédemment, les composants (A_1) et (A_2) étant mélangés ou appliqués successivement au moment de l'emploi.

30 Chacun des deux conteneurs, indépendamment l'un de l'autre peut être conditionné par exemple sous forme de tube hermétique à l'air, de sachet, de lingette scellée, d'ampoule, d'aérosol, de spray muni d'une pompe sans reprise

d'air ou de bloc solide comme un galet pour le bain ou tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

On peut prévoir également un dispositif aérosol à deux compartiments contenant respectivement les composants (A_1) et (A_2) et avec lesquels un orifice de distribution peut être mis en communication de manière sélective ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

On peut prévoir aussi un système à deux compartiments équipés chacun d'une pompe sans reprise d'air, le premier compartiment contenant le composant (A_1) avec le ou les précurseurs de colorant et un des catalyseurs (1) ou (2) tels que définis ci-dessus, et l'autre compartiment contenant le composant (A_2) avec l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

Dans une troisième réalisation, le composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) selon l'invention peut se présenter sous forme d'un ou deux blocs solides délitables dans l'eau comme des galets pour le bain. Lesdits blocs solides peuvent être effervescents .

Dans l'agent de teinture conforme à l'invention, le composant (B) de fixation de la couleur comprend une composition aqueuse contenant au moins un acide minéral ou organique.

25

Le pH du composant (B) varie en général de 1 à 6 et plus préférentiellement de 2 à 5.

Parmi les acides minéraux utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou leurs mélanges.

30

Le composé (B) peut être constitué d'une eau naturellement acide telle que par exemple une eau déminéralisée.

Parmi les acides organiques utilisables selon l'invention, on peut citer l'acide acétique, les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides, les α - et β -cétoacides et leurs mélanges.

- 5 Les hydroxy-acides sont choisis notamment parmi les acides glycolique, lactique, malique, tartrique, citrique, mandélique, salicylique ainsi que leurs dérivés alkylés, comme l'acide n-octanoyl-5-salicylique, l'acide n-dodécanoyl-5-salicylique, l'acide 2-hydroxy-3-méthylbenzoïque, ou encore leurs dérivés alcoylés comme l'acide 2-hydroxy-3-méthoxybenzoïque ou leurs mélanges. On utilisera préférentiellement
10 selon l'invention l'acide lactique, l'acide glycolique ou l'acide citrique et leurs mélanges.

Le composant (B) de fixation de la couleur peut être conditionné sous différentes formes telles que notamment un flacon, un pot, un tube, des sachets, des lingettes
15, un aérosol, un spray, un bâton solide ou toute autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

Selon la présente invention, l'agent le composant (C) de ravivage de la couleur comprend une composition aqueuse contenant au moins une base minérale et/ou
20 une base organique.

Le pH du composant (B) varie en général de 7 à 12 et plus préférentiellement de 8 à 10.

- 25 Parmi les bases minérales utilisables selon l'invention, on peut citer par exemple les sels de métal alcalin ou de métal alcalinoterreux comme la soude, la potasse ou l'ammoniaque ; les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux tels que les hydrogénocarbonates de Na, K, Mg, Ca et plus particulièrement l'hydrogénocarbonate de Na ; ainsi que leurs mélanges. Le composant (C) peut
30 être également constituée d'une eau minérale naturellement alcaline telle que l'Eau de Vichy, l'Eau de La Roche Posay.

Parmi les bases organiques, on peut citer par exemple les alcanolamines telle que la triéthanolamine.

Le composant (C) de ravivage de la couleur peut être conditionné sous différentes formes telles qu'un flacon, un pot, un tube, des sachets, des lingettes, un aérosol, un spray, un bâton solide ou tout autre forme de conditionnement adaptée à la coloration du support kératinique choisi.

Pour révéler la coloration des compositions suivant l'invention, il suffit de mettre la composition contenant au moins un précurseur de colorant et une quantité efficace du système catalytique selon l'invention, en présence d'un milieu oxydant tel qu'un milieu contenant de l'oxygène (par exemple l'oxygène de l'air).

Les compositions selon l'invention sont utiles pour la coloration de la peau, du cuir chevelu, des ongles ou des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, les cils, les sourcils et les poils. Différents procédés d'application des compositions selon l'invention peuvent être utilisés.

Selon un premier procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis précédemment. Lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tel que défini précédemment pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

Selon un deuxième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseurs (1) et (2) puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) et (2). Lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B)

acide tel que défini précédemment pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

Selon un troisième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis précédemment. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application de la composition (B) tel que défini précédemment.

Selon un quatrième procédé de coloration, on applique dans un premier temps sur le support kératinique, un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) et (2) puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) et (2). Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini précédemment ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application de la composition (B) tel que défini précédemment.

Les agents de teinture de l'invention, en fonction du choix des précurseurs de colorant, peuvent être utilisés dans de nombreuses applications cosmétiques.

Ils peuvent être utilisés pour la teinture des cheveux.

Dans le cadre de la cosmétique spécifique à la peau, les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le bronzage et/ou le brunissement artificiel de la peau, et /ou la bonne mine.

Dans le cadre de la cosmétique spécifique à la peau, les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le maquillage de la peau notamment pour réaliser des tatouages par l'intermédiaire de pochoirs en modulant les couleurs. Ils peuvent également être utilisés pour moduler la couleur
 5 suivant les zones de relief du visage. Ils peuvent être appliqués sur le visage ou les mains pour masquer des défauts de pigmentation tels que le vitiligo, le masque de grossesse, ainsi que des imperfections de la peau comme des cicatrices, les tâches de vieillissement, le chloasma et la couperose.

10 Les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour le maquillage des ongles, des cils et des sourcils.

Les agents de teinture de l'invention peuvent constituer des compositions pour la teinture des fibres textiles kératiniques. Les agents de teinture de l'invention
 15 peuvent être utilisés également pour la coloration alimentaire.

Les exemples suivants illustrent la présente invention. Dans les exemples, sauf indication contraire, tous les pourcentages et parties sont exprimés en poids.

Exemple 1**Composant A à deux composants A₁ et A₂ suivants****Composant A₁ : crème blanche**

	Phase a ₁ : Glycéryle stéarate (et) PEG-100 stéarate	2,5 %
	Polysorbate 60	2,5 %
10	Alcool cétylique	1 %
	Alcool stéarylique	1 %
	Paraffine	5 %
	Conservateur	0,1 %
15	Phase b ₁ : Conservateur	0,2 %
	Carbomer	0,3 %
	Base	0,2 %
	Catéchine	0,2 %
	Propyl gallate	2 %
20	Mn Cl ₂	0.0002 %
	Eau	qsp 100 %

Composant A₂ : crème blanche

25	Phase a ₂ : Glycéryle stéarate (et) PEG-100 stéarate	2,5 %
	Polysorbate 60	2,5 %
	Alcool cétylique	1 %
	Alcool stéarylique	1 %
30	Paraffine	5 %
	Conservateur	0,1 %
	Phase b ₂ : Conservateur	0,2 %
	Carbomer	0,3 %
35	Bicarbonate de sodium	1 %
	Base	0,2 %
	Eau	qsp 100 %

Mode opératoire :

Chaque phase a₁ ou a₂ est préparée par homogénéisation des différents constituants à 75°C. Chaque phase b₁ ou b₂ est ajoutée respectivement à la phase a₁ ou a₂ à une température de 75°C. Le mélange est refroidit à 25°C

5

Chacune de ces préparations est introduite dans un des compartiments d'un flacon pompe à deux compartiments et se mélangera à l'autre en sortie de pompe ce qui amènera à produire une crème teintée.

10 Composant B : Gel aqueux acide

	Phase 1	Acrylates/C ₁₀ -C ₃₀ alkyl acrylate crosspolymer	0,25 %
		Base	0,15 %
15	Phase 2	Xanthane	0,3 %
		Glycérol	3 %
		Propylène glycol	3 %
		PEG-8	3 %
		Acide lactique	0,5 %
20		Conservateur	0,1 %
		Eau	qsp 100 %

Mode opératoire

25

Phase 1 : On disperse l'acide carboxylique dans l'eau puis on le neutralise par la base

Phase 2 : La phase est préparée par homogénéisation des différents constituants. Le mélange phase 1 et 2 est ensuite opéré. Le pH obtenu est inférieur à 5

30

Composé C : Solution aqueuse basique

	Glycérol	3 %
35	PEG-8	3 %
	Triéthanolamine	0,9%
	Conservateur	0,1 %
	Eau de Vichy (Eau de Lucas)	5%

Eau

qsp 100 %

La triéthanolamine peut-être avantageusement remplacée par la soude.

- 5 On applique au moyen du flacon pompe le composant (A) sur la peau. On obtient au bout d'environ de 5 minutes une couleur homogène donnant à l'utilisateur un teint halé. Puis on fixe la couleur ainsi obtenue en appliquant sur la zone colorée de la peau le gel acide (B). Au bout de quelques heures, selon le souhait de l'utilisateur, on peut raviver la couleur (rétablir la première teinte obtenue en appliquant (A) puis
- 10 (B)) en appliquant la solution (C) suivie éventuellement de l'application du produit (B) pour fixer à nouveau la couleur.

REVENDEICATIONS

1. Agent de coloration des matières kératiniques à au moins deux composants, caractérisé par le fait qu'il comprend :
 - 5 (i) un premier composant (A) unique ou à deux composants (A_1) et (A_2) comprenant, dans un milieu physiologiquement acceptable, au moins un précurseur de colorant choisi parmi les composés comportant au moins un cycle aromatique ayant au moins deux groupes hydroxyles portés par deux atomes de carbone consécutifs du cycle aromatique et au moins un système catalytique comprenant un premier catalyseur (1)
 - 10 choisi parmi les sels et oxydes de Mn (II) et/ou de Zn (II) et leurs mélanges et un second catalyseur (2) choisi parmi les hydrogénocarbonates alcalins, les hydrogénocarbonates alcalino-terreux et leurs mélanges ; les catalyseurs (1) et (2) pouvant être présents dans un seul constituant ou séparés dans deux composants (A_1) et (A_2) ;
 - 15 (ii) un composant (B) comprenant une composition acide et/ou
 - (iii) un composant (C) comprenant une composition alcaline.
2. Agent de teinture selon la revendication 1, où le composant (A) comprend deux composants (A_1) et (A_2) avec :
 - 20 (A_1) comprenant dans un milieu physiologiquement acceptable ledit précurseur de colorant et l'un des catalyseurs (1) ou (2)
 - (A_2) comprenant dans un milieu physiologiquement l'autre des catalyseurs (1) ou (2).
3. Agent de teinture selon la revendication 1 ou 2, où dans le composant (A), les proportions du premier catalyseur (1) et du second catalyseur (2) sont de choisies de
 - 25 telle sorte que :

$$\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Zn(II)] \neq 0$$

$$\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]} \leq 1 \text{ avec } [Mn(II)] \text{ et } [Zn(II)] \neq 0$$

30

où $[Mn(II)]$, $[Zn(II)]$ et $[HCO_3]$ représentent respectivement les concentrations molaires en Mn(II), Zn(II) et HCO_3 dans la composition.

4. Agent selon la revendication 3, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence de 10^{-3} à 10^{-2} et mieux encore de l'ordre de $5 \cdot 10^{-3}$.

5. Agent selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-4} à < 1 , de préférence de 10^{-3} à < 1 , et mieux encore de l'ordre de $5 \cdot 10^{-1}$.

6. Agent selon l'une quelconque des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le rapport $\frac{[Mn(II) + Zn(II)]}{[HCO_3]}$ varie de 10^{-5} à 10^{-1} , de préférence 10^{-3} à 10^{-2} .

10

7. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les sels de Mn(II) et de Zn(II) du composant (A) sont choisis parmi les chlorure, fluorure, iodure, sulfate, phosphate, nitrate, perchlorate, les sels d'acides carboxyliques et leurs mélanges.

15

8. Agent selon la revendication 7, caractérisé en ce que le sel de Mn(II) et/ou de Zn(II) est le chlorure.

9. Agent selon la revendication 7, caractérisée en ce que les sels d'acides carboxyliques sont des sels d'acides carboxyliques hydroxylés.

20

10. Agent selon la revendication 9, caractérisé en ce que le sel d'acide carboxylique hydroxylé est le gluconate.

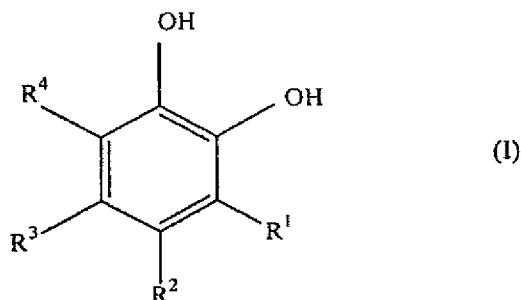
11. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que l'hydrogénocarbonate est choisi parmi l'hydrogénocarbonate de sodium, l'hydrogénocarbonate de potassium, l'hydrogénocarbonate de magnésium, l'hydrogénocarbonate de calcium et leurs mélanges.

25

12. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisée en ce que le cycle aromatique comportant au moins deux groupes hydroxyle sur deux atomes de carbone consécutifs du précurseur de colorant est un cycle benzénique ou un cycle aromatique condensé.

30

13. Agent selon la revendication 12, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est un composé de formule :



dans laquelle les substituents R^1 à R^4 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un halogène, un radical hydroxyle, carboxyle, carboxylate d'alkyle, amino éventuellement substitué, alkyle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, alcényle linéaire ou ramifié éventuellement substitué, cycloalkyle éventuellement substitué, alcoxy, alcoxyalkyle, alcoxyaryle, le groupe aryle pouvait être éventuellement substitué, aryle, aryle substitué, un radical hétérocyclique éventuellement substitué, un radical contenant éventuellement un ou plusieurs atomes de silicium, où deux des substituents R^1 à R^4 peuvent former conjointement un cycle saturé ou insaturé contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes et éventuellement condensé avec un ou plusieurs cycles saturés ou insaturés contenant éventuellement un ou plusieurs hétéroatomes.

15

14. Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les flavanols, les flavonols, les anthocyaninidines, les anthocyanines, les hydroxybenzoates, les flavones, les iridoïdes, ces composés pouvant être éventuellement osylés et/ou sous forme d'oligomères, les hydroxystilbènes éventuellement osylés, la 3,4-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 2,3-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, la 4,5-dihydroxyphénylalanine et ses dérivés, le 4,5-dihydroxyindole et ses dérivés, le 5,6-dihydroxyindole et ses dérivés, le 6,7-dihydroxyindole et ses dérivés, le 2,3-dihydroxyindole et ses dérivés, les dihydroxycinnamates, les hydroxycoumarines, les hydroxyisocoumarines, les hydroxycoumarones, les hydroxyisocoumarones, les hydroxychalcones, les hydroxychromones, les

anthocyanes, les quinones, les hydroxyxantones, et les mélanges de deux ou plus des composés précédents.

5 **15.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de plantes, de fruits, d'agrumes, de légumes et leurs mélanges.

10 **16.** Agent selon la revendication 15, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est choisi parmi les extraits de thé, de raisin, de pomme, de cacao, de sorgho, de banane, de pomme de terre et leurs mélanges.

15 **17.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé en ce que le précurseur de colorant est présent dans le composant (A) finale en une quantité d'au moins 10 micromoles par millilitre de composant (A).

20 **18.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce que le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) ou des composants (A₁) et (A₂) est un milieu solubilisant du précurseur de colorant, de préférence à propriété bactériostatique.

25 **19.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisé en ce que le milieu physiologiquement acceptable du composant (A) ou des composants (A₁) et (A₂) comprend un solvant ou un mélange de solvants du précurseur de colorant.

30 **20.** Agent selon la revendication 19, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau, les alcools, les éthers, le diméthylsulfoxyde, la N-méthylpyrrolidone, les acétones et leurs mélanges.

35 **21.** Agent selon la revendication 20, caractérisé en ce que l'alcool est un alcanol ou un alcanediol.

40 **22.** Agent selon la revendication 20, caractérisé en ce que le solvant est un mélange eau/alcool.

23. Agent selon la revendication 22, caractérisé en ce que d'alcool représente jusqu'à 80% en poids du mélange, de préférence 1 à 50% en poids et mieux de 5 à 20% en poids.

5 **24.** Agent selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée en ce que le composant (A) est exempt de tout agent de chélation du sel de Mn(II) et/ou Zn(II).

10 **25.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, où le composant (A) sous forme unique ou les composants (A₁) et (A₂) se présentent sous forme de crème, de lait, de gel, de gel crème, de lotion, de poudre, de bloc solide.

15 **26.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, où le composant (A) est conditionné dans un dispositif à un seul compartiment dans lequel se trouvent le ou les précurseurs de colorant et le système catalytique.

20 **27.** Agent de teinture selon la revendication 26 où le dispositif est choisi dans le groupe constitué par un tube métallique hermétique à l'air, une ampoule, un sachet, une lingette scellée, un aérosol contenant un ou un plusieurs gaz propulseurs inertes classiques, un dispositif à pompe sans reprise d'air ou un bloc solide.

25 **28.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, où le composant (A) à deux composants (A₁) et (A₂) est conditionné sous forme d'un kit comportant deux conteneurs distincts ; le premier conteneur contenant le composant (A₁) comprenant le ou les précurseurs de colorant et un des catalyseurs (1) ou (2) tels que définis dans les revendications précédentes, l'autre conteneur contenant le composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2), les composants (A₁) et (A₂) étant mélangés ou appliqués successivement au
30 moment de l'emploi.

29. Agent de teinture selon la revendication 28, où chaque conteneur, indépendamment l'un de l'autre, est conditionné dans un dispositif choisi dans le groupe constitué par un tube métallique hermétique à l'air, une ampoule, un

sachet, une lingette scellée, un aérosol contenant un ou un plusieurs gaz propulseurs inertes classiques, un dispositif à pompe sans reprise d'air ou un bloc solide.

- 5 **30.** Agent de teinture selon la revendication 28, où le dispositif est un aérosol à deux compartiments contenant respectivement les composants (A_1) et (A_2) et avec lesquels un orifice de distribution peut être mis en communication de manière sélective ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

10

- 31.** Agent de teinture selon la revendication 28, où le dispositif est un système à deux compartiments équipés chacun d'une pompe sans reprise d'air, le premier compartiment contenant le composant (A_1), et l'autre compartiment contenant le
15 composant (A_2) ; les composants (A_1) et (A_2) selon la configuration du dispositif pouvant être distribués simultanément ou successivement au moment de l'emploi.

- 32.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 23 où le composant (A) se présente sous forme d'un ou deux blocs solides délitables dans
20 l'eau.

- 33.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 32 où le composant (B) comprend une composition aqueuse contenant au moins un acide minéral ou organique.

25

- 34.** Agent de teinture selon la revendication 33 où le pH du composant (B) varie en général de 1 à 6 et plus préférentiellement de 2 à 5.

- 35.** Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide minéral est choisi parmi
30 l'acide chlorhydrique (HCl), l'acide phosphorique (H_3PO_4) ou leurs mélanges.

- 36.** Agent de teinture selon la revendication 33 où le composant (B) est constituée d'une eau naturellement acide .

- 37.** Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide organique est choisi parmi l'acide acétique, les α -hydroxy-acides, les β -hydroxy-acides, les α - et β -cétoacides ou leurs mélanges.
- 5 **38.** Agent de teinture selon la revendication 33 où l'acide organique est choisi parmi les acides glycolique, lactique, malique, tartrique, citrique, mandélique, salicylique ainsi que leurs dérivés alkylés ou alcoylés et leurs mélanges.
- 39.** Agent de teinture selon la revendication 38 où l'acide organique est choisi parmi l'acide lactique, l'acide glycolique, l'acide citrique et leurs mélanges.
- 10 **40.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 39, où le composant (B) est conditionné sous forme de flacon, de pot, de tube, de sachet, de lingette, d'aérosol, de spray, de bâton solide.
- 15 **41.** Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 40, où le composant (C) comprend une composition aqueuse contenant au moins une base minérale et/ou une base organique.
- 42.** Agent de teinture selon la revendication 41, où le pH du composant (C) varie en général de 7 à 12 et plus préférentiellement de 8 à 10.
- 20 **43.** Agent de teinture selon la revendication 41, où la base minérale est choisie parmi les sels de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux ; les hydrogénocarbonates alcalins et alcalino-terreux et leurs mélanges
- 25 **44.** Agent de teinture selon la revendication 41 ou 42, où le composant (C) est une eau minérale naturellement alcaline.
- 45.** Agent de teinture selon la revendication 41, où la base organique est choisie parmi les alcanolamines.
- 30

46. Agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 45, où le composant (C) est conditionné sous forme de flacon, de pot, de tube, de sachet, de lingette, d'aérosol, de spray, de bâton solide.

5 **47.** Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications
10 précédentes ; lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes pour fixer la couleur ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte , on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des
15 revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

48. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par
20 exemple l'oxygène de l'air, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) ou (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant
25 (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; lorsque la teinte désirée est obtenue, on applique sur le support kératinique un composant (B) acide tels que définis dans les revendications précédentes pour fixer la couleur. Si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des
30 revendications précédentes; la nouvelle couleur obtenue pouvant à nouveau être fixée par une nouvelle application de la composition (B).

49. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par

exemple l'oxygène de l'air, un composant (A) unique comprenant au moins un précurseur de colorant et le système catalytique comprenant le catalyseur (1) et le catalyseur (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique ensuite sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application d'un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

50. Procédé de coloration des matières kératiniques, caractérisé qu'on applique dans un premier temps sur le support kératinique, en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, on applique dans un premier temps sur le support kératinique un composant (A₁) comprenant au moins un précurseur de colorant et un des catalyseur (1) ou (2) tels que définis dans l'une quelconque des revendications précédentes puis dans un deuxième temps on révèle la couleur en présence d'oxygène par exemple l'oxygène de l'air, en appliquant un composant (A₂) comprenant l'autre des catalyseurs (1) ou (2) ; si l'on souhaite augmenter l'intensité de la couleur ou modifier la teinte, on applique sur le support kératinique un composant (C) alcalin tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes ; la nouvelle couleur obtenue pouvant être fixée par application d'un composant (B) acide tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

51. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture capillaire.

52. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le bronzage et/ou le brunissement artificiel de la peau et /ou la bonne mine.

53. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage de la peau.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

5 **55.** Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.

10 **56.** Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture des fibres textiles kératiniques.

57. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture alimentaire.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

55. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.

56. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit de teinture des fibres textiles kératiniques.

54. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le camouflage des imperfections de la peau.

55. Utilisation d'un agent de teinture selon l'une quelconque des revendications 1 à 46, comme produit cosmétique pour le maquillage des ongles, des cils et sourcils.